

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-265051

(43)Date of publication of application : 23.10.1989

(51)Int.Cl.

C07C 43/205
B01J 31/02
B01J 31/02
C07C 41/01
// C07B 61/00

(21)Application number : 63-092055

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1988

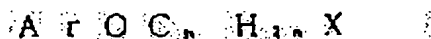
(72)Inventor : SATOMURA MASATO
IWAKURA KEN
TAKASHIMA MASANOBU

(54) PRODUCTION OF DIARYLOXYALKANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-cost diaryloxyalkane to be readily purified, useful as a thermoplastic substance for recording materials in high yield, by reacting an aryloxyalkyl halide with an aromatic alcohol in the presence of a phase transfer catalyst.

CONSTITUTION: An aryloxyalkyl halide such as 2-phenoxyethyl chloride shown by formula I [Ar is (substituted) phenyl or naphthyl; X is halogen, preferably Cl or Br; n is 2-10] is reacted with an aromatic alcohol such as phenol in water or a mixture of water and an organic solvent in the presence of a phase transfer catalyst such as quaternary ammonium shown by formula II [R₁-R₄ are alkyl or aryl; X is inorganic acid residue or organic acid residue such as Cl, Br, I or OSO₂R (R is OH or aryl)], e.g., tetra-n-butylammonium bromide, preferably in the coexistence of a base such as caustic soda at 40-120° C to give the aimed compound such as 1,2-diphenoxyethane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-265051

⑮ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)10月23日
C 07 C 43/205		7419-4H	
B 01 J 31/02	1 0 1		
	1 0 2		
C 07 C 41/01			
// C 07 B 61/00	3 0 0		審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ジアリアルオキシアルカン製造方法

⑯ 特 願 昭63-92055

⑰ 出 願 昭63(1988)4月14日

⑱ 発 明 者	里 村	正 人	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会 社内
⑱ 発 明 者	岩 倉	謙	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会 社内
⑱ 発 明 者	高 島	正 伸	静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会 社内
⑲ 出 願 人	富士写真フイルム株式 会社		神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称

ジアリアルオキシアルカンの製造方法

2. 特許請求の範囲

アリールオキシアルキルハライドと芳香族アル
コールを相間移動触媒の存在下で反応させること
を特徴とするジアリアルオキシアルカンの製造方
法

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は記録材料用の熱可塑性物質として有用
なジアリアルオキシアルカンの製造方法に関する。
(従来技術)

ジアリアルオキシアルカンの製造方法としては
従来より、1) アリールオキシアルコールの活性
エステルとフェノールを反応させる方法、2) ア
ルキレンジオールのジ活性エステルとフェノール
を反応させる方法、3) アリールオキシアルキル
ハライドとフェノールを塩基存在下に反応させる
方法、4) ウィリアムソン法等が知られており、

特開昭62-281836号、特公昭51-33
542号等に開示されている。しかしながらこれ
らの方法では、収率が低かったり、ハンドリング
の点、コストの点、安全性の点などで問題があっ
た。

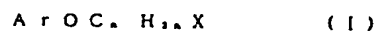
(発明の目的)

本発明の目的は高収率で、しかも精製が容易で
かつ低コストなジアリアルオキシアルカンの製造
方法を提供することである。

(発明の構成)

本発明の目的は、アリールオキシアルキルハライ
ドと芳香族アルコールを相間移動触媒の存在下で
反応させることを特徴とするジアリアルオキシア
ルカンの製造方法を開発することにより達成され
た。

本発明に係わるアリールオキシアルキルハライ
ドは下記一般式(1)で表されるものを言う。

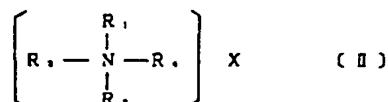


上式中、Arは置換基を有していても良いフェ
ニル基又はナフチル基を、Xはハロゲン原子、好

ましくは塩素原子又は臭素原子を、 n は2～10の整数を表す。

A_rの置換基の例としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、フェニル基、等があげられる。

具体的な例としては、2-フェノキシエチルクロリド、3-フェノキシプロピルクロリド、4-フェノキシブチルクロリド、6-フェノキシヘキシルクロリド、10-フェノキシデシルクロリド、2-*p*-メチルフェノキシエチルクロリド、2-*p*-エチルフェノキシエチルクロリド、2-*p*-メトキシフェノキシエチルクロリド、2-*p*-エトキシフェノキシエチルクロリド、2-*p*-クロロフェノキシエチルクロリド、2-*m*-メチルフェノキシエチルクロリド、2-*o*-メチルフェノキシエチルクロリド、2- β -ナフトルオキシエチルクロリド、2- β -ナフトルオキシプロピルクロリド、3- β -ナフトルオキシプロピル-2-クロリド、等が挙げられる。これらのなかでも特に、 β -アリールオキシエチルクロリドとくに、



上式中、 $R_1 \sim R_4$ はアルキル基又はアリール基を、 X は無機酸又は有機酸の残基、例えばCl、Br、I、OSO₃R、(RはOH、アリール基、ONR、R、R、R、R、を表す。)などの酸基を表す。

4級アンモニウム塩の具体的な例としては、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、臭化テトラ-*n*-オクチルアンモニウム、塩化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルベンジルアンモニウム、臭化トリオクチルベンジルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、臭化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化*N*-ラウリルピリジニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸

原料の入手のしやすさから、2-フェノキシエチルクロリドが好ましい。

本発明に係わる製造方法では、 X が反応性の低い塩素原子の場合でも反応が円滑に進行するという利点がある。

本発明に係わる芳香族アルコールは、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい、フェノール又はナフトール誘導体を言い、具体的にはフェノール、*p*、*m*、又は o -クレゾール、*p*、*m*、又は o -エチルフェノール、*p*、*m*又は o -プロピルフェノール、*p*、*m*、又は o -メトキシフェノール、*p*、*m*、又は o -エトキシフェノール、*p*、*m*、又は o -クロロフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどがあげられる。

本発明に係わる相間移動触媒としては、4級アンモニウム塩、ポリアルキレングリコール、クラウンエーテルなどがあげられるが、この中で特に、下記一般式(II)で表される4級アンモニウム塩が好ましい。

化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、*N*-ベンジルピコリウムクロライド、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、*N*-ラウリル-4-ピコリニウムクロリド等があげられる。

4級アンモニウム塩の使用量はアリールオキシアルキルハライド1モルに対して0.01～3モルが好ましく、特に0.1～1モルが好ましい。

アリールオキシアルキルハライドと芳香族アルコールの使用量は、アリールオキシアルキルハライド1モルに対して、芳香族アルコール0.5～2モルが好ましく、特に0.9～1.2モルが好ましい。

本発明の製造方法を実施する際の反応温度は40～120°Cが好ましく、特に60～100°Cが好ましい。130°C以上だと副反応が生じやすく、高純度の生成物を得にくい。

本発明の製造方法を実施する際には、水、水と

有機溶媒の混合物または有機溶媒中で行うことができるが、特に4級アンモニウム塩の溶解性及びコストの点から水、又は水と有機溶媒の混合物中で行うことが好ましい。

本発明の製造方法を実施する際には、塩基を併用することが好ましく、塩基としてはナトリウム化合物、またはカリウム化合物が好ましい。

塩基の具体例としては、苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、炭酸カリ等があげられる。この中で特に苛性ソーダ、苛性カリが好ましい。

使用する塩基の量は芳香族アルコール1モルに対して1~3モルが好ましく、特に1~2モルが好ましい。

本発明の製造方法を実施する際には、ハンドリングの点から仕込み時の固形分濃度が50%以下であることが好ましい。

また不活性ガスの雰囲気下で反応を行うことも、生成物の着色防止の点から好ましい。

本発明に係わる製造方法は収率が極めて良好な上、生成物の着色が少なく、かつハンドリングが

容易であることなどすぐれた点が多い。

(発明の実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

1. 2-ジフェノキシエタン

かきまぜ機のついた三口フラスコに、2-フェノキシエチルクロリド1.0モル、フェノール1.0モル、苛性ソーダ2.0モル、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム0.3モル、水100mlを秤とり、かきまぜながら80°Cで3時間反応させた。反応混合物を水にあげ、析出した結晶をろ取し、さらに水およびメタノール水で洗浄し目的物を得た。収率98%、融点98°C

比較例1
かきまぜ機のついた三口フラスコに、2-フェノキシエチルクロリド1.0モル、フェノール1.0モル、苛性ソーダ2.0モル、水100mlを秤とり、かきまぜながら80°Cで3時間反応させた。実施例1と同様に後処理して目的物

を得た。収率30%、融点96~98°C

比較例2

かきまぜ機のついた三口フラスコに、2-フェノキシエチルトシレート1.0モル、フェノール1.0モル、苛性ソーダ2.0モル、水100mlを秤とり、かきまぜながら80°Cで3時間反応させた。実施例1と同様に後処理して目的物を得た。収率90%、融点98°C

実施例2

1-フェノキシ-2-p-エチルフェノキシエタン

かきまぜ機のついた三口フラスコに、2-フェノキシエチルクロリド1.0モル、p-エチルフェノール1.0モル、苛性ソーダ2.0モル、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム0.3モル、水100mlを秤とり、かきまぜながら80°Cで3時間反応させた。実施例1と同様に後処理して目的物を得た。収率96%、融点106°C

実施例3

1. 2-ジ-m-メチルフェノキシエタン

かきまぜ機のついた三口フラスコに、2-m-メチルフェノキシエチルクロリド1.0モル、m-メチルフェノール1.0モル、苛性ソーダ2.0モル、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム0.3モル、水100mlを秤とり、かきまぜながら90°Cで3時間反応させた。実施例1と同様に後処理して目的物を得た。収率95%、融点98°C

実施例4~9

実施例1と同様にして以下の芳香族アルコールを反応させた。

- | | |
|------|---------------|
| 実施例4 | 4-クレゾール |
| 実施例5 | 4-イソプロピルフェノール |
| 実施例6 | 3,4-ジメチルフェノール |
| 実施例7 | 4-フロロフェノール |
| 実施例8 | 4-クロロフェノール |
| 実施例9 | 4-メトキシフェノール |

実施例1と同様に後処理して

実施例4 1-フェノキシ-2-p-メチルフェノキシエタン(融点100°C)、実施例5

1-フェノキシ-2-p-イソプロピルフエノ
キシエタン(融点 95°C)、実施例6 1-
フェノキシ-2-(3,4-ジメチルフエノキ
シ)エタン(融点100°C)、実施例7 1-
フェノキシ-2-p-フロロフェノキシエタン
(融点 90°C)、実施例8 1-フェノキシ
-2-p-クロロフェノキシエタン(融点101
°C)、実施例9 1-フェノキシ-2-p-メ
トキシフェノキシエタン(融点102°C)を得
た、いずれも収率は90%以上だった。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社